

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59763

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl.⁸
C 2 3 C 14/20

識別記号 庁内整理番号

F I
C 2 3 C 14/20

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-217106

(22) 出願日 平成7年(1995)8月25日

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72) 発明者 楠村 浩一

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 林 隆夫

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 成示 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機質基材表面への金属膜形成方法

(57) 【要約】

【目的】 有機質基材の表面に凹凸を形成したり、所望の金属膜以外の材料をプリコートしたりすることなく、平滑な有機質基材の表面に気相成長法によって、金属膜を十分に密着力高く形成することのできる有機質基材表面への金属膜形成方法を提供。

【構成】 有機質基材表面に結合を活性化させる波長の光の照射処理またはプラズマ処理を行う活性化処理を施し、以下の一般式X-Si-(OR)₃。(ただし、Xは硫黄原子を含む有機反応基を示し、Rは-CH₃ または-CH₂-CH₃を示している。)で示される硫黄原子含有シランカップリング剤によるカップリング処理を行った後、この有機質基材表面に気相成長法によって金属膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機質基材表面に結合を活性化させる波長の光の照射処理またはプラズマ処理を行う活性化処理を施し、一般式 $X-Si-(OR)_3$ （ただし、Xは硫黄原子を含む有機反応基であり、Rは $-CH_3$ または $-CH_2-CH_3$ である。）で示される硫黄原子含有シランカップリング剤によるカップリング処理を行った後、この有機質基材表面に気相成長法によって金属膜を形成することを特徴とする有機質基材表面への金属膜形成方法。

【請求項2】 カップリング処理を行った後に、さらに熱処理を行うことを特徴とする請求項1記載の有機質基材表面への金属膜形成方法。

【請求項3】 カップリング処理を行った後に、さらにプラズマ処理を行うことを特徴とする請求項1記載の有機質基材表面への金属膜形成方法。

【請求項4】 プラズマ処理を、酸素、窒素、アルゴンガスのうち少なくとも一つを用いたガスプラズマによって行うことを特徴とする請求項3記載の有機質基材表面への金属膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、気相成長法による有機質基材表面への金属膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機質基材表面への気相成長法による金属膜形成技術は、装飾品、フレキシブルプリント基板などの電子機器部品、包装用フィルムをはじめ、幅広く利用される技術である。しかしながら、有機質基材表面への気相成長法による金属膜形成技術における大きな問題点として、有機質基材と金属膜との密着性が挙げられ、有機質基材表面に強固に密着した金属膜を得ることは非常に難しい。

【0003】従来、この問題を解決するために様々な方法がとられている。一つには酸、アルカリ等による表面処理を行って有機質基材表面に凹凸を形成し、アンカー効果等により、金属膜の密着性を高める方法が行われている。しかし、この方法では、金属膜表面に凹凸が生じるため、金属光沢がでなく、高周波用回路基板に使う場合には凹凸による表皮抵抗が生じて電気特性に悪影響があり、凹凸形成のための工程が複雑になるなどの問題がある。

【0004】また、金属膜を形成する前に、有機質基材表面にチタンまたはクロム等をプリコートすることにより、金属膜の密着性を高める方法も行われている。しかし、この方法では、回路基板として金属膜をパターンエッチングして使用する際のエッチング性に問題が生じる。つまり、上層となる金属膜をパターンエッチングして使用する際に、下層となるチタンまたはクロム等のプリコート層が残るといった問題が生じるのである。

【0005】また、特開昭63-270455公報には、アルゴンガス等の不活性ガスまたは酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素などの活性ガスを用いて、これらの単独または混合ガスのプラズマで表面処理を行った後、金属膜を形成する方法が提案されている。このような表面処理では、有機質基材表面を活性化させるとともに、 $-OH$ 等の官能基形成が行われる。 $-OH$ 等の官能基は金属との親和性が高く、金属膜の密着性を高める働きをするというのである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のプラズマによる前処理によっても、十分に良好な有機質基材と金属膜との密着性が得られるというまでには至らない。

【0007】この発明は、上記事情に鑑み、有機質基材の表面に凹凸を形成したり、所望の金属膜以外の材料をプリコートしたりすることなく、平滑な有機質基材の表面に気相成長法によって、金属膜を十分に密着力高く形成することのできる有機質基材表面への金属膜形成方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1記載の発明は、有機質基材表面に結合を活性化させる波長の光の照射処理またはプラズマ処理を行う活性化処理を施し、以下の一般式 $X-Si-(OR)_3$ （ただし、Xは硫黄原子を含む有機反応基を示し、Rは $-CH_3$ または $-CH_2-CH_3$ を示している。）で示される硫黄原子含有シランカップリング剤によるカップリング処理を行った後、この有機質基材表面に気相成長法によって金属膜を形成することを特徴として構成している。

【0009】このような有機質基材表面への金属膜形成方法によれば、照射する光の波長によって定まるエネルギーが、有機質基材表面の結合の結合エネルギーと略一致するので、結合を励起させて活性化させることができ、 $-OH$ 等の官能基を形成させることができる。または、プラズマ処理によって、有機質基材表面を活性化させるとともに、 $-OH$ 等の官能基を形成させることができる。さらに、カップリング処理によって、このような有機質基材表面の $-OH$ 等の官能基と硫黄含有シランカップリング剤の反応によってメルカプト基（ $-SH$ ）を形成することができる。このメルカプト基は金属との反応性に優れているので、この有機質基材表面に気相形成した金属膜が強く密着することになる。

【0010】請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、カップリング処理を行った後に、さらに熱処理を行うことを特徴として構成している。

【0011】このような有機質基材表面への金属膜形成方法では、熱処理を行うことによって、メルカプト基の形成反応が促進される。

【0012】請求項3記載の発明は、請求項1記載の発

明において、カップリング処理を行った後に、さらにプラズマ処理を行うことを特徴として構成している。

【0013】このような有機質基材表面への金属膜形成方法では、プラズマ処理を行うことによって、メルカプト基の形成反応がさらに促進される。

【0014】請求項4記載の発明は、請求項3記載の発明において、プラズマ処理を、酸素、窒素、アルゴンガスのうち少なくとも一つを用いたガスプラズマによって行うことを特徴として構成している。

【0015】このような有機質基材表面への金属膜形成方法では、酸素、窒素、アルゴンガスのうち少なくとも一つを用いたガスプラズマによる処理によって、メルカプト基の形成反応がより確実に促進される。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を以下に説明する。

【0017】この実施の形態は、まず有機質基材表面に結合を活性化させる波長の光の照射処理またはプラズマ処理を行う活性化処理を施す。次に、硫黄含有シランカップリング剤によるカップリング処理を行った後、この有機質基材表面に気相成長法によって金属膜を形成する有機質基材表面への金属膜形成方法である。

【0018】有機質基材としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、PET樹脂などの様々な合成樹脂材料を用いることができ、板状、フィルム状のものなど様々な形状のものを使用することができる。

【0019】また、活性化処理として照射する結合を活性化させる波長の光としては、レーザ光等を例示することができるが、これに限定されず、様々な種類の光を照射することができる。照射する光の波長によって定まるエネルギーの値が、有機質基材を構成する活性化させたい結合の結合エネルギーと略一致するような光を選択することによって、有効に有機質基材表面の結合を活性化させることができる。

【0020】また、活性化処理として行うプラズマ処理としては、アルゴンガス等の不活性ガスまたは酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素などの活性ガスをを用いて、これらの単独または混合ガスのプラズマによる処理を行うことができる。

【0021】また、硫黄原子含有シランカップリング剤としては、一般式 $X-Si-(OR)_3$ 。(ただし、Xは硫黄原子を含む有機反応基を示し、Rは $-CH_3$ または $-CH_2-CH_3$ を示している。)で示される硫黄含有シランカップリング剤を単独またはメタノールなどに溶かして塗布することによって行うことができる。このような塗布方法としては、上記カップリング剤溶液に有機質基材を浸漬する方法や、有機質基材にカップリング剤溶液をスプレーする方法などがあるが、これらに限定されることはない。また、カップリング剤塗布量は特に制限されるものでないが、カップリング剤をメタノールに

溶かして用いる場合には、濃度が0.1重量%以上のメタノール溶液に有機質基材を浸漬して、カップリング剤を付着させるのが好ましい。

【0022】また、気相成長法としては、スパッタリング法や真空蒸着法などを代表的に例示することができる。また、金属膜としては、銅膜が代表的なものであるが、特定の金属膜に限らないことは言うまでもない。金属膜の厚みも特に制限されないが、0.01~数十 μm 程度の一般的な厚みに形成することができる。

【0023】また、活性化処理を行い、カップリング剤溶液の塗布を行った後、さらに熱処理をするようにしてもよい。この場合の熱処理は、温度100~140℃、時間0.5~2時間程度の条件が特に好ましい。

【0024】また、上記のように活性化処理を行い、カップリング剤溶液の塗布を行った後、有機質基材をプラズマ処理するようにしてもよい。プラズマは酸素、窒素、アルゴンガスを単独で、あるいは複数を併用して用いたガスプラズマであることが好ましい。

【0025】

【実施例】以下に具体的な実施例を説明する。

(実施例1)基板ホルダーに有機樹脂基材としてポリイミド基板を取り付け、真空チャンバー内に配置し、この真空チャンバー内を 1×10^{-5} トル以下になるまで真空排気した。そして、酸素ガスを導入し、プラズマを発生させ、ポリイミド基板の活性化処理を行った。

【0026】次に、硫黄含有シランカップリング剤として3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用い、この1重量%メタノール溶液に前記ポリイミド基板の表面を浸漬させて、カップリング剤溶液の塗布を行い、さらに、70℃で1時間熱処理を行った。

【0027】この後、気相成長法による金属膜の形成を、ガス成分アルゴン、ガス圧を 2.0×10^{-3} トル、ポリイミド基板の温度を室温、ターゲット電圧を-500Vとした条件によるマグネトロンスパッタリング法で、上記のポリイミド基板の表面に厚み0.2 μm の銅膜を形成した。

(実施例2)実施例1と全く同様にして、ポリイミド基板に対する処理を、硫黄含有シランカップリング剤として3-メルカプトプロピルトリメトキシシランによるカップリング剤溶液の塗布までを行い、加熱処理を行わずに以下の工程を実施した。

【0028】基板ホルダーに上記処理を行ったポリイミド基板を取り付け、真空チャンバー内に配置した。この真空チャンバー内を 1×10^{-5} トル以下になるまで真空排気し、真空チャンバー内にアルゴンガスを導入して、アルゴンガス圧760トル(常圧)、放電電力100W、周波数15kHzの条件で1分間、ポリイミド基板の表面をアルゴンガスプラズマ処理を行った。

【0029】この後、実施例1と同様の処理を行って、気相成長法による金属膜の形成を行いポリイミド基板の

表面に厚み0.2 μ mの銅膜を形成した。

(実施例3) 実施例1の酸素ガスのプラズマによる活性化処理の代わりに、 1×10^{-6} トル以下になるまで真空排気した真空チャンバー内で、ハロゲンヒーターでポリイミド基板を100℃に予備加熱を行って吸着水分を除去し、この後、C=O結合のエネルギー179kcal/molに相当する波長(150~160nm)のレーザー光をポリイミド基板表面に照射して活性化処理とし、以下、実施例1同様の処理を行って、気相成長法による金属膜の形成を行いポリイミド基板の表面に厚み0.2 μ mの銅膜を形成した。

(実施例4) 実施例3と全く同様にして、ポリイミド基板に対する処理を、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランによるカップリング剤溶液の塗布までを行い、加熱処理を行わずに以下の工程を実施した。

【0030】基板ホルダーに上記処理を行ったポリイミド基板を取り付け、真空チャンバー内に配置した。この真空チャンバー内を 1×10^{-6} トル以下になるまで真空排気し、真空チャンバー内にアルゴンガスを導入して、アルゴンガス圧760トル(常圧)、放電電力100W、周波数15kHzの条件で1分間、ポリイミド基板の表面をアルゴンガスプラズマ処理を行った。

【0031】この後、実施例3と同様の処理を行って、気相成長法による金属膜の形成を行いポリイミド基板の表面に厚み0.2 μ mの銅膜を形成した。

(比較例1) 実施例1における、ポリイミド基板にカップリング剤溶液を塗布する処理を行わない他は、全く同

様にしてポリイミド基板の表面に厚み0.2 μ mの銅膜を形成した。

(比較例2) 実施例2における、ポリイミド基板にカップリング剤溶液を塗布する処理を行わない他は、全く同様にしてポリイミド基板の表面に厚み0.2 μ mの銅膜を形成した。

(比較例3) 実施例3における、ポリイミド基板にカップリング剤溶液を塗布する処理を行わない他は、全く同様にしてポリイミド基板の表面に厚み0.2 μ mの銅膜を形成した。

(比較例4) 実施例4における、ポリイミド基板にカップリング剤溶液を塗布する処理を行わない他は、全く同様にしてポリイミド基板の表面に厚み0.2 μ mの銅膜を形成した。

【0032】上記の実施例1~4および比較例1~5に述べた方法によって、有機質基材の表面に形成した銅膜について、密着性を評価するために基盤目試験を行った。この試験は銅膜に2mm間隔に基盤目状の切り目をナイフで入れた後、この表面にセロハンテープを貼って剥がすことによって行い、銅膜が剥離しなければ「○」と評価し、また基盤目状の切り目を入れなくとも剥離すれば「×」と評価し、基盤目状の切り目を入れた場合のみ剥離すれば「△」と評価した。この結果を以下の表1に示す。

【0033】

【表1】

	銅膜密着性		銅膜密着性
実施例1	○	比較例1	×
実施例2	○	比較例2	△
実施例3	○	比較例3	×
実施例4	○	比較例4	△

【0034】表1の実施例1~4と比較例1~4とを対比すると、カップリング剤溶液を塗布する処理を実施した各実施例のものでは、銅膜の密着性が高いのに対して、カップリング剤溶液を塗布していない各比較例のものは密着性が低く、カップリング剤溶液の塗布による金属膜の密着性の向上の効果が確認される。

【0035】以上の結果から、光を照射したのちカップリング剤溶液を塗布することによって、金属膜の密着性が向上していることが確認される。

【0036】

【発明の効果】請求項1記載の発明では、有機質基材表面に結合を活性化させる活性化処理を施し、さらに硫黄含有シランカップリング剤によるカップリング処理によって、金属膜を強く有機質基材に密着させることができる。このような前処理は、従来の微細な凹凸形成による前処理に比較して工程が簡単であって、容易に行うこと

ができるものである。

【0037】また、有機質基材の表面に凹凸を形成する必要がないので、形成した金属膜に金属光沢が得られ、装飾用、反射鏡用などの用途に有用である。また、高周波用回路基板に使う場合を想定すると、凹凸による表皮抵抗が生じる心配がなく、電気特性の良好な高周波用回路基板を製造することができる。

【0038】また、所望の金属膜の下層にチタンまたはクロム等のプリコート層を存在させる必要がないものである。したがって、電子材料用途の回路基板などに用いる場合、導体回路となる金属層のエッチングに悪影響を与えることがなく、回路形成が容易であって、有機質基材をベースとした回路板の製造に好適に用いられる金属膜形成方法になっている。

【0039】請求項2記載の発明では、熱処理を行うことによって、メルカプト基の形成反応が促進され、より

金属膜の密着力が向上する。

【0040】請求項3記載の発明では、プラズマ処理を行うことによって、メルカプト基の形成反応が促進され、より金属膜の密着力が向上する。

【0041】請求項4記載の発明では、酸素、窒素、ア

ルゴンガスのうち少なくとも一つを用いたガスプラズマによる処理によって、メルカプト基の形成反応がより確実に促進され、金属膜の密着力を確実に向上させることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成7年11月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】このような有機質基材表面への金属膜形成方法によれば、照射する光の波長によって定まるエネルギーが、有機質基材表面の結合の結合エネルギーと略一致するので、結合を励起させて活性化させることができる。または、プラズマ処理によって、有機質基材表面を活性化させるとともに、-OH等の官能基を形成させることができる。さらに、カップリング処理によって、このような有機質基材表面の-OH等の官能基と硫黄含有シランカップリング剤の反応によってメルカプト基(-SH)を形成することができる。このメルカプト基は金属との反応性に優れているので、この有機質基材表面に気相形成した金属膜が強く密着することになる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】また、活性化処理を行い、カップリング剤溶液の塗布を行った後、さらに熱処理をするようにしてもよい。この場合の熱処理は、温度50～120℃、時間0.5～2時間程度の条件が特に好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】この後、実施例1と同様の処理を行って、気相成長法による金属膜の形成を行いポリイミド基板の表面に厚み0.2μmの銅膜を形成した。

(実施例3) 実施例1の酸素ガスのプラズマによる活性化処理の代わりに、 1×10^{-5} トル以下になるまで真空排気した真空チャンバー内で、ハロゲンヒーターでポリイミド基板を100℃に予備加熱を行って吸着水分を除去し、この後、C=O結合のエネルギー179 kcal/molに相当する波長(150～160nm)のレーザー光をポリイミド基板表面に照射して活性化処理を行い、以下、実施例1と全く同様の処理を行って、気相成長法による金属膜の形成を行いポリイミド基板の表面に厚み0.2μmの銅膜を形成した。

(実施例4) 実施例3と全く同様にして、ポリイミド基板に対する処理を、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランによるカップリング剤溶液の塗布までを行い、加熱処理を行わずに以下の工程を実施した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】上記の実施例1～4および比較例1～4に述べた方法によって、有機質基材の表面に形成した銅膜について、密着性を評価するために基盤目試験を行った。この試験は銅膜に2mm間隔に基盤目状の切り目をナイフで入れた後、この表面にセロハンテープを貼って剥がすことによって行い、銅膜が剥離しなければ「○」と評価し、また基盤目状の切り目を入れなくとも剥離すれば「×」と評価し、基盤目状の切り目を入れた場合のみ剥離すれば「△」と評価した。この結果を以下の表1に示す。